

Préparation CTM – TP 4

Suivi d'une cinétique par conductimétrie

Correction de la préparation

I - Préparation

I.1 - Hydrolyse du chlorure de tertibutyle

(concentrations)	tBuCl	+	2H ₂ O	→	tBuOH	+	H ₃ O ⁺	+	Cl ⁻
À t = 0	C ₀		Large excès		0		0		0
À t	C ₀ - x(t)				x(t)		x(t)		x(t)
À t infini	0				C ₀		C ₀		C ₀

I.2 - Étude de la cinétique

On a :

$$r = k_{app}(T)[tBuCl]^p \quad \text{avec} \quad k_{app}(T) = k(T)[H_2O]_0^q$$

- Si $p = 1$, alors $\forall t \geq 0$, $r = -\frac{d[tBuCl]}{dt} = k_{app}(T)[tBuCl]$ qui, en intégrant, donne $[tBuCl](t) = [tBuCl]_0 e^{-k_{app}(T)t}$.
D'après le tableau d'avancement, on a $[tBuCl](t) = C_0 - x(t)$, on en déduit

$$\forall t \geq 0, \quad x(t) = C_0 \left(1 - e^{-k_{app}(T)t}\right)$$

- Si $p = 2$, alors $\forall t \geq 0$, $r = -\frac{d[tBuCl]}{dt} = k_{app}(T)[tBuCl]^2$ qui s'intègre en $\frac{1}{[tBuCl]} = k_{app}(T)t + \frac{1}{[tBuCl]_0}$.
En utilisant les expressions entre concentration et avancement volumique du tableau d'avancement, on trouve

$$\forall t \geq 0, \quad \frac{1}{x(t)} = \frac{1}{k_{app}(T)C_0^2 t} + \frac{1}{C_0}$$

I.3 - Étude de la conductivité

Les seules espèces qui conduisent l'électricité sont les espèces chargées électriquement donc ici les ions hydronium et chlorure. On a donc :

$$\forall t \geq 0, \quad \gamma(t) = \lambda_{H_3O^+}^\circ [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^\circ [Cl^-] \quad \text{soit} \quad \gamma(t) = (\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ)x(t)$$

On a également $\gamma_\infty = \lim_{t \rightarrow +\infty} \gamma(t) = (\lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ)C_0$ et donc $\gamma(t) = \gamma_\infty \frac{x(t)}{C_0}$.

En réutilisant les résultats de la partie précédente, on trouve bien :

- si $p = 1$, $\forall t \geq 0$, $e^{-k_{app}(T)t} = 1 - \frac{x}{C_0} = 1 - \frac{\gamma(t)}{\gamma_\infty}$ soit, en linéarisant en appliquant le logarithme,

$$\ln(\gamma_\infty - \gamma(t)) = \ln(\gamma_\infty) - k_{app}(T)t.$$

- si $p = 2$, $\forall t \geq 0$, $\frac{1}{x(t)} = \frac{\gamma_\infty}{C_0 \gamma(t)} = \frac{1}{k_{app}(T)C_0^2 t} + \frac{1}{C_0}$ soit

$$\frac{1}{\gamma(t)} = \frac{B}{\gamma_\infty^2 k_{app}(T)} \frac{1}{t} + \frac{1}{\gamma_\infty} \quad \text{avec} \quad B = \frac{\gamma_\infty}{C_0} = \lambda_{H_3O^+}^\circ + \lambda_{Cl^-}^\circ.$$